

Elżbieta Jankowska  
Joanna Łukaszewska

## POTENCJALNE NARAŻENIE NA NANOCZĄSTKI SREBRA PODCZAS ROZPYLANIA PREPARATU DO CZYSZCZENIA KLIMATYZACJI

POTENTIAL EXPOSURE TO SILVER NANOPARTICLES DURING SPRAYING  
PREPARATION FOR AIR-CONDITIONING CLEANING

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy /  
/ Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warszawa, Poland  
Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych /  
/ Department of Chemical, Aerosol and Biological Hazards

### STRESZCZENIE

**Wstęp:** Unikalne właściwości celowo zaprojektowanych nanomateriałów (engineered nanomaterials – ENM) i wytwarzanych z nich produktów zdeterminowały dynamiczny rozwój w obszarze wytwarzania i stosowania ENM w różnych gałęziach przemysłu i w zakładach pracy o różnej skali produkcji. Ponieważ nanoobiekty (nanopłytki, nanowłókna, nanocząstki) emitowane podczas wytwarzania i stosowania ENM mogą być przyczyną wielu chorób, także jeszcze nierozpoznanych, na całym świecie prowadzone są prace badawcze z zakresu oceny narażenia wynikającego z emisji nanoobjektów na stanowiskach pracy oraz zagrożeń zdrowotnych dla osób zatrudnionych w procesach wytwarzania i stosowania ENM. **Materiał i metody:** Badanie potencjalnego narażenia na nanocząstki srebra zawarte w preparacie do czyszczenia klimatyzacji (Nano Silver z Amtra Sp. z o.o.) prowadzono poprzez określanie stężeń i rozkładu wymiarowego cząstek z użyciem różnych przyrządów umożliwiających śledzenie zmian w szerokim zakresie wymiarów cząstek – od nanometrowych (10 nm) do mikrometrowych (10 μm), czyli cząstek, które są z reguły wdychane przez człowieka. **Wyniki i wnioski:** Z analizy danych wynika, że nawet podczas krótkotrwałego rozpylania preparatu Nano Silver (przez 10 s) w powietrzu – w odległości 52 cm od miejsca rozpylania preparatu – mogą być obecne cząstki o wielkości 10 nm–10 μm. Podczas 3-krotnego rozpylenia preparatu w podobnych warunkach stwierdzono różny wzrost stężeń, przy czym w każdym z przypadków cząstki przez dłuższy czas utrzymywały się w powietrzu. Med. Pr. 2013;64(1):57–67

**Słowa kluczowe:** nanocząstki, nanoobiekty, srebro, klimatyzacja, narażenie zawodowe

### ABSTRACT

**Background:** Unique properties of engineered nanomaterials (ENMs) and products made of them have contributed to a rapid progress in the production and application of ENMs in different branches of industry and in factories with different production scale. Bearing in mind that nano-objects (nanoplates, nanofibres, nanoparticles), emitted during ENM production and application, can cause many diseases, even those not yet recognized, extensive studies have been carried all over the world to assess the extent of exposure to nano-objects at workstations and related health effects in workers employed in ENM manufacture and application processes. **Material and Methods:** The study of potential exposure to silver nanoparticles contained in the preparation for air-conditioning cleaning (Nano Silver from Amtra Sp. z o.o.) involved the determination of concentrations and size distribution of particles, using different devices, allowing for tracing changes in a wide range of dimensions, from nano-size (10 nm) to micrometre-size (10 μm), of the particles which are usually inhaled by humans. **Results and Conclusions:** The results of the study shows that even during a short-term spraying of Nano Silver preparation (for 10 s) at the distance of 52 cm from the place of preparation spraying – particles of 10 nm–10 μm can be emitted into in the air. During a three-fold preparation spraying in similar conditions differences in concentration increase were observed, but in each case the particles remained in the air for a relatively long time. Med Pr 2013;64(1):57–67

**Key words:** nanoparticles, nano-objects, silver, airconditioning, occupational exposure

Adres autorek: Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, Centralny Instytut Ochrony Pracy –  
Państwowy Instytut Badawczy, ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, e-mail: eljan@ciop.pl  
Nadesłano: 8 listopada 2012, zatwierdzono: 18 stycznia 2013

## WSTĘP

Unikalne właściwości celowo zaprojektowanych nanomateriałów (engineered nanomaterials – ENM) i wytwarzanych z nich produktów zdeterminowały dynamiczny rozwój w obszarze wytwarzania i stosowania ENM w różnych gałęziach przemysłu i w zakładach pracy o różnej skali produkcji – poczynając od małych i średnich przedsiębiorstw, a kończąc na dużych koncernach. Ponieważ nanoobiekty (nanopłytki, nanorurki, nanocząstki) emitowane podczas wytwarzania i stosowania ENM mogą być przyczyną wielu chorób, w tym jeszcze nierozpoznanych, na całym świecie są prowadzone prace badawcze z zakresu oceny narażenia wynikającego z emisji nanoobjektów na stanowiskach pracy (1–11) oraz zagrożeń zdrowotnych dla osób zatrudnionych w procesach wytwarzania i stosowania ENM (12–14).

Określenie narażenia odgrywa kluczową rolę w ocenie ryzyka zawodowego związanego z występowaniem nanoobjektów w środowisku pracy. W celu właściwej oceny ryzyka zawodowego powinny być badane takie parametry nanoobjektów, które umożliwiłyby ich porównywanie z wartościami dopuszczalnymi. Obecnie nie ma ogólnie przyjętych wartości dopuszczalnych dla nanoobjektów z uwagi na ochronę zdrowia pracowników. Narodowy Instytut Bezpieczeństwa i Zdrowia w Pracy (National Institute for Occupational Safety and Health – NIOSH) zaproponował wartość dopuszczalnych stężeń dla dwóch rodzajów nanoobjektów – dla nanorurek węglowych (carbon nanotubes – CNT) wynosi ono  $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (15), a ditlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) –  $0,3 \text{ mg}/\text{m}^3$  (16). Należy podkreślić, że ww. wartości odnoszą się do stężeń określonych metodą wykorzystywaną w USA do pomiaru frakcji respirabilnej, a  $0,3 \text{ mg}/\text{m}^3$  dla nanoobjektów  $\text{TiO}_2$  obowiązuje łącznie z wartością dopuszczalną  $2,4 \text{ mg}/\text{m}^3$  dla frakcji respirabilnej.

Wartości dopuszczalne zaproponowane przez NIOSH bazują na stężeniu masowym, chociaż w przypadku nanoobjektów ważniejszymi parametrami z uwagi na szkodliwe efekty zdrowotne są: ich stężenie liczbowe i rozkład wymiarowy cząstek oraz powierzchnia nanoobjektów. Znalazło to odzwierciedlenie w definicji nanomateriału rekomendowanej do stosowania przez państwa członkowskie Unii Europejskiej, jej agencje oraz ekonomistów (17). Zgodnie z tą definicją nanomateriał jest to naturalny, przypadkowo lub specjalnie wytworzony materiał, który zawiera cząstki występujące jako cząstki pojedyncze lub jako agregaty lub aglomeraty oraz w którym 50% lub więcej cząstek

w liczbowym rozkładzie wymiarowym ma co najmniej jeden zewnętrzny wymiar  $1 \text{ nm}–100 \text{ nm}$ .

Fulereny, grafeny i jednościenne nanorurki o co najmniej jednym wymiarze zewnętrznym poniżej  $1 \text{ nm}$  również powinny być uznawane jak nanomateriały. Materiał może być uznawany za nanomateriał, jeśli określona powierzchnia właściwa w odniesieniu do objętości materiału jest większa niż  $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ . Materiał, który spełnia kryterium w odniesieniu do jego liczbowego rozkładu wymiarowego cząstek zgodnie z przyjętą definicją, należy jednak uznać za nanomateriał, nawet jeśli właściwa powierzchnia w odniesieniu do objętości materiału jest mniejsza niż  $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ .

Obecnie preferowanym w UE podejściem do oceny ryzyka związanego z narażeniem na nanoobjekty (8) jest podejście zaproponowane przez instytuty niemieckie (18). W obszarze oceny ryzyka zawodowego wynikającego z narażenia na nanoobjekty (zakres wymiarowy:  $1–100 \text{ nm}$ ) zaproponowano 3-etapową ocenę potencjalnego narażenia na nanoobjekty oraz ich agregaty i aglomeraty:

- Etap 1 – ocena ryzyka zawodowego na stanowiskach pracy w celu potwierdzenia lub wykluczenia występowania narażenia na aerozole w nanoskali, które uwalniają się z nanomateriałów (ENM). W przypadku potwierdzenia występowania narażenia należy przejść do etapu 2.
- Etap 2 – jeżeli wartość dopuszczalna nie jest ustalona, wyniki pomiaru stężenia (zmierzonego z zastosowaniem łatwego w użyciu przyrządu pomiarowego) należy odnieść do wartości referencyjnej aerozolu w nanoskali, który uwalnia się z ENM. Jeżeli wartość referencyjna jest przekroczona i jest znacząco większa od całkowitego stężenia „tła” cząstek, należy przeprowadzić badanie potencjalnego narażenia zgodnie z etapem 3.
- Etap 3 – ocena potencjalnego narażenia na aerozole w nanoskali uwalniające się z ENM musi być przeprowadzona z wykorzystaniem najnowszej wiedzy i aparatury pomiarowej, np. kondensacyjnego licznika cząstek (condensation particle counter – CPC), systemu analizy wymiarowej cząstek (scanning mobility particle sizer spectrometers – SMPS) i miernika stężenia powierzchniowego (nanoparticle surface area monitor – NSAM). Jednocześnie powinny być pobierane próbki do dalszej analizy z zastosowaniem mikroskopów elektronowych: skaningowego (scanning electron microscope – SEM) lub transmisyjnego (scanning electron microscope – TEM), lub atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem

plazmowym (inductively coupled plasma – atomic emission spectrometer – ICP-AES).

Trzyetapowa ocena potencjalnego narażenia na aerozole w nanoskali obejmuje 7 przypadków (A–G), które różnią się przekroczeniem wartości referencyjnych, znacznym wzrostem stężenia ponad „tło” aerozolu oraz dowodami chemicznej identyfikacji ENM w aerozolu (tab. 1).

Przypadki A–B dotyczą etapu 1. oceny ryzyka, przypadki C–E – etapu 2., a F–G – etapu 3. Celem działań prowadzonych w ramach przypadków A i B jest wstępna ocena, bez stosowania przyrządów pomiarowych, czy istnieje możliwość emisji nanoobjektów na tych stanowiskach. Jeżeli nie ma takiej możliwości (przypadek A), dalsze działania nie są konieczne. Jeśli nie można wykluczyć obecności nanoobjektów w powietrzu w środowisku pracy (przypadek B), należy przeprowadzić kolejne działania – tzn. stosując łatwy w użyciu przyrząd pomiarowy (np. licznik cząstek), uzyskać odpowiedź na pytania, czy została przekroczona wartość referencyjna (jeżeli jest określona) i czy występuje znaczny wzrost stężeń cząstek ponad „tło” (przypadki C–E). Z reguły w tych przypadkach nie pobiera się próbek powietrza w celu uzyskania dowodów chemicznej identyfikacji ENM w aerozolu.

Kiedy istnieje wysokie prawdopodobieństwo, że nanoobjekty mogą się uwalniać do środowiska pracy, powinny być przeprowadzone badania z zastosowaniem

przyrządów pomiarowych umożliwiających pełną charakterystykę parametrów fizycznych emitowanych nanoobjektów (przypadek F) lub charakterystykę poszerzoną o badania nanoobjektów z zastosowaniem mikroskopu TEM lub SEM z detektorem EDS (przypadek G).

Podejście do wyżej przedstawionych przypadków jest obecnie w fazie weryfikacji na podstawie wyników badań uzyskiwanych w warunkach rzeczywistej emisji nanoobjektów. Duże trudności powoduje brak ogólnie przyjętych wartości referencyjnych dla nanoobjektów, dlatego znaczna część badań jest obecnie ukierunkowana na badanie, czy w wyniku prac z ENM dochodzi do znacznego wzrostu stężeń ponad „tło”, określonych z zastosowaniem takich przyrządów, jak CPC, SMPS czy NSAM, i czy w powietrzu są obecne nanoobjekty z ENM (analiza TEM lub SEM z EDS).

Informacje uzyskane podczas analizowania każdego z przypadków powinny być dokumentowane i archiwizowane. Takie podejście umożliwia podejmowanie decyzji w procesie oceny potencjalnego narażenia na nanoobjekty w zależności od warunków występujących na stanowiskach pracy. W tabeli 2. opisano działania, które należy podjąć w wyniku identyfikacji poszczególnych przypadków (18).

Celem badań przedstawionych w niniejszym artykule jest ocena potencjalnego narażenia na nanocząstki srebra poprzez pomiar i analizę stężeń i rozkładów wymiarowych cząstek podczas rozpylania komercyj-

**Tabela 1.** Przypadki A–G podczas 3-etapowej oceny ryzyka związanego z narażeniem na zaprojektowane nanomateriały (engineering nanomaterials – ENM) (18)

**Table 1.** Cases A–G during a 3-tier assessment of risk associated with exposure to engineered nanomaterials (ENM) (18)

Etap Tier	Przypadek Case	Przekroczenie wartości referencyjnej Reference value exceeded	Znaczny wzrost ponad określone „tło” aerozolu Significant increase above aerosol “background”	Dowody chemicznej identyfikacji ENM stosowanego na stanowisku pracy w aerozolu Evidence of the chemical identity of ENM used at the workpost in aerosol
1	A	kryteria nie mają zastosowania; emisja aerozolu w nanoskali z ENM może być wykluczona / criteria not applicable; emission of nanoscale aerosol from ENM can be excluded		
	B	kryteria nie mają zastosowania; emisja aerozolu w nanoskali z ENM nie może być wykluczona; przejdź do etapu 2 / criteria not applicable; emission of nanoscale aerosol from ENM cannot be excluded; proceed to tier 2		
2	C	nie / no	nie / no	nie, zwykle niewykonywane w etapie 2 / no, typically not conducted in tier 2
	D	nie / no	tak / yes	nie, zwykle niewykonywane w etapie 2 / no, typically not conducted in tier 2
	E	tak / yes	nie / no	nie, zwykle niewykonywane w etapie 2 / no, typically not conducted in tier 2
3	F	tak / yes	tak / yes	nie / no
	G	tak / yes	tak / yes	tak / yes

**Tabela 2.** Działania, które należy podjąć w zależności od zidentyfikowanego przypadku (18)  
**Table 2.** Measures to be taken according to the identified cases (18)

Etap Tier	Przypadek Case	Działania Measures
1	A	dokumentowanie i archiwizowanie / documenting and archiving
	B	dokumentowanie i archiwizowanie; przejście do etapu 2. / documenting and archiving; proceed to tier 2
2	C	dokumentowanie i archiwizowanie; dodatkowe środki ograniczające narażenie są do wyboru / documenting and archiving; additional measures for exposure mitigation are optional
	D	dokumentowanie i archiwizowanie; zwiększenie częstotliwości monitorowania stanowiska pracy (dodatkowe środki ograniczające ryzyko mogą nie być wymagane, jeżeli w wyniku chemicznej analizy zostanie stwierdzone, że cząstki aerozolu to cząstki „tła”) / / documenting and archiving; increase the frequency of workpost monitoring (additional measures for exposure mitigation may not be required, if the chemical analysis provides evidence that particles of aerosol are the particles of the "background")
	E	dokumentowanie i archiwizowanie; przejście do etapu 3 / documenting and archiving; proceed to tier 3
3	F	dokumentowanie i archiwizowanie; bazując na informacjach, należy podjąć decyzję, czy dodatkowe środki do ograniczenia narażenia nie są wymagane / documenting and archiving; based on the available information the decision has to be made whether additional measures for exposure mitigation are not required
	G	dokumentowanie i archiwizowanie; zastosowanie odpowiednich środków ograniczających narażenie i sprawdzenie efektywności wdrożonych działań i środków / documenting and archiving; taking appropriate exposure mitigation measures and checking efficiency of the measures once implemented

nie dostępnego preparatu do czyszczenia klimatyzacji (nazwa handlowa preparatu: Nano Silver, preparat do czyszczenia klimatyzacji, Amtra Sp. z o.o.). Z karty charakterystyki preparatu dostępnej na stronie internetowej dystrybutora ([http://lotus.amtra.com.pl/msds.nsf/626e6035eadbb4cd85256499006b15a6/5c572744e-acf4b76c1257b03002f6481/\\$FILE/19-535%20NanoSilver%20Preparat%20do%20czyszczenia%20klimatyzacji.pdf](http://lotus.amtra.com.pl/msds.nsf/626e6035eadbb4cd85256499006b15a6/5c572744e-acf4b76c1257b03002f6481/$FILE/19-535%20NanoSilver%20Preparat%20do%20czyszczenia%20klimatyzacji.pdf)) wynika, że preparat zawiera etanol i izobutan. W karcie nie podano informacji o tym, że preparat zawiera nanocząstki srebra, chociaż jest umieszczony w grupie produktów reklamowanych jako preparat o szczególnych parametrach, dzięki zastosowaniu nanocząstek srebra ([http://www.amtra.pl/Katalog\\_produkto?act=brands&brand=885](http://www.amtra.pl/Katalog_produkto?act=brands&brand=885)). Badania nie obejmowały określania składu chemicznego substancji zawartych w powietrzu podczas rozpylania preparatu.

## MATERIAŁ I METODY

Zgodnie z definicją obecnie przyjętą w Unii Europejskiej nanomateriałem jest naturalny lub wytworzony materiał z co najmniej 50-procentowym udziałem cząstek, aglomeratów lub agregatów z zakresu wymiarowego od 1 nm do 100 nm w liczbowym rozkładzie wymiarowym (17). Podejście przedstawione w definicji jest bardzo uogólnione i uniemożliwia dokonywanie oceny potencjalnego narażenia na dany rodzaj celowo

zaprojektowanego nanomateriału (ENM). Wynika to przede wszystkim z tego, że na wartości podstawowych parametrów charakteryzujących nanoobjekty z ENM (stężenia i rozkład wymiarowy cząstek) istotny wpływ może mieć wszechobecność cząstek określanych jako „tło”, które pochodzą ze źródeł naturalnych i źródeł dodatkowych (tzn. bezpośrednio nie związanych z wytwarzaniem lub stosowaniem ENM). Biorąc pod uwagę deklarację producenta co do obecności nanocząstek srebra w rozpylanym preparacie, postanowiono przeprowadzić badania umożliwiające prześledzenie potencjalnego narażenia na nanoobjekty w kontekście zasad określonych dla przypadku F w 3-etapowej strategii oceny ryzyka zawodowego (18).

Badanie stężeń i rozkładu wymiarowego cząstek podczas rozpylania preparatu Nano Silver wykonano z użyciem następujących przyrządów pomiarowych:

- kondensacyjnego licznika cząstek drobnych (P-Trak, prod. TSI, USA) – do określenia stężenia liczbowego cząstek wielkości 20–1000 nm,
- analizatora nanocząstek (Aero-Trak, prod. TSI, USA) – do pomiaru stężenia powierzchniowego cząstek o wymiarach 10–1000 nm – zasada jego działania jest taka sama jak miernika stężeń powierzchniowych (NSAM),
- licznika optycznego (Grimm 1.108) – do określania stężeń liczbowych cząstek wielkości: 0,4–0,5 μm, 0,5–1 μm, 1–3 μm i 3–10 μm,

■ systemu analizy wymiarowej cząstek (SMPS, prod. TSI, USA) – do określania rozkładu wymiarowej cząstek wielkości 20–154 nm.

Zastosowanie ww. aparatury pomiarowej miało na celu uzyskanie wyników badań, których analiza umożliwiłaby śledzenie zmian stężeń cząstek w szerokim zakresie ich wymiarów – od nanometrowych (10 nm) do mikrometrowych (10 µm), czyli cząstek, które są z reguły wdychane przez człowieka. Podczas badania stężeń emitowanych cząstek określano również parametry powietrza, tj. temperaturę i wilgotność względną powietrza, ponieważ parametry te mogą istotnie wpływać na możliwość pozostawiania cząstek w stanie zawieszonym w powietrzu.

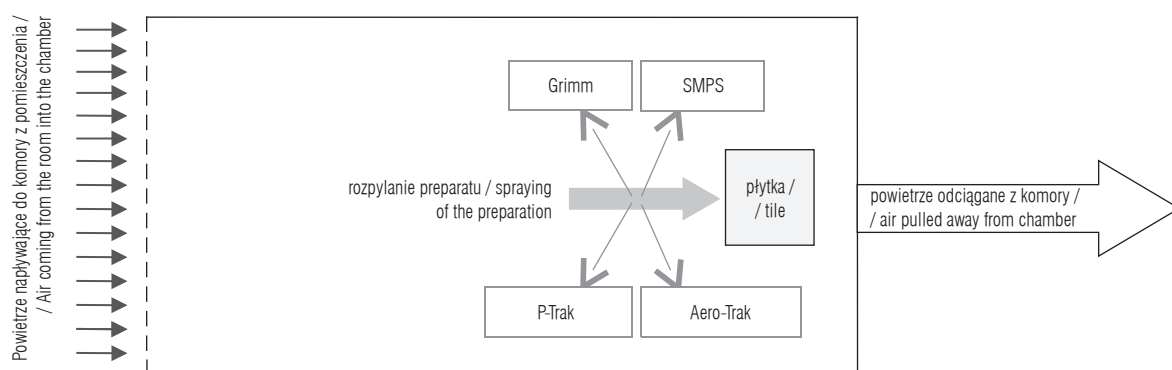
Badanie potencjalnego narażenia na nanocząstki srebra zawarte w preparacie Nano Silver prowadzono poprzez pomiar stężeń i rozkładu wymiarowego cząstek emitowanych podczas 3-krotnego rozpylenia preparatu. Pracownik znajdujący się w komorze rozpylał preparat na płytkę o wymiarach 35×35 cm, umiejscowioną w odległości 52 cm od miejsca pobierania próbek powietrza i na wysokości 1 m od podłogi. We wszystkich 3 przypadkach preparat Nano Silver był rozpylany przez 10 s. Należy podkreślić, że aktualnie dostępna i stosowana w badaniach aparatura pomiarowa uniemożliwia odróżnianie cząstek ciał stałych i cząstek cieczy, dlatego podczas rozpylenia preparatu mierzone mogły być nie tylko cząstki srebra, ale również cząstki powstające w wyniku rozpylenia pozostałych składników preparatu Nano Silver oraz cząstki „tła”.

Badania przeprowadzono w komorze o wymiarach 3×4,7×2,3 m. Jedna ze ścian, przez którą powietrze napływało do komory, była wykonana z blachy perforowanej, co miało zapewnić (szczególnie w czasie włącze-

nia wentylacji) równomierny napływ i rozdział powietrza w komorze. Włączanie wentylacji przed pierwszym rozpyleniem preparatu miało na celu zapewnienie jak najbardziej równomiernego rozkładu stężenia cząstek w komorze jako „tła”. Ich źródłem było przede wszystkim powietrze zasysane do komory z pomieszczenia laboratoryjnego – wentylacja była włączona do czasu uzyskania stabilnych wartości mierzonych stężeń cząstek. Włączenie wentylacji po rozpyleniu preparatu miało na celu obserwowanie szybkości zmniejszania się stężeń w komorze cząstek o różnych wymiarach, które określono z użyciem przyrządów pomiarowych o różnej zasadzie działania.

Prowadzenie badań w komorze miało na celu jak największe zniwelowanie wpływu otaczającego powietrza na wyniki badań, czyli uzyskiwanie „tła” cząstek o jak największej stabilności, oraz ograniczenie obszaru rozprzestrzeniania się cząstek pochodzących z rozpylenia preparatu, czyli prowadzenie badań w warunkach „najgorszego przypadku”. Próbniki, umożliwiające pobieranie próbek do poszczególnych przyrządów, były umiejscowione w taki sposób, aby było możliwe jednoczesne pobieranie próbek przy niezakłócaniu wpływu pobierania poszczególnych próbek na pozostałe próbki.

W celu zmniejszenia strat cząstek zasysanych do poszczególnych przyrządów pomiarowych stosowano przewody krótkie oraz przewodzące prąd. Przed badaniami sprawdzono strumienie objętości próbek zasysanych do poszczególnych przyrządów oraz ich zliczania zerowe. Ogólny schemat stanowiska pomiarowego przedstawiono na rycinie 1., natomiast szczegółowy program wykonywania badań w tabeli 3.



Grimm – licznik optyczny Grimm 1.108 / optical particle counter Grimm 1.108; SMPS – system analizy wymiarowej cząstek / scanning mobility particle sizer spectrometers; P-Trak – kondensacyjny licznik cząstek / condensation particle counter; Aero-Trak – analizator nanocząstek / nanoparticle aerosol monitor.

**Ryc. 1.** Stanowisko pomiarowe podczas rozpylenia preparatu Nano Silver  
**Fig. 1.** Test-stand during Nano Silver preparation spraying



**Tabela 3.** Kolejność wykonywania badań podczas rozpylania preparatu Nano Silver  
**Table 3.** Program of examinations during Nano Silver spraying

Pora dnia Time of the day	Kolejność badań Order of examinations
Do / Till 13:14	„tło” w komorze przed rozpylaniem preparatu Nano Silver / “background” in the chamber before Nano Silver spraying
13:15	1. rozpylanie preparatu Nano Silver przez 10 s – pomiar w odległości 52 cm od miejsca rozpylania / the first Nano Silver spraying for 10 s – measurement in the distance of 52 cm from the place of spraying
13:45	2. rozpylanie preparatu Nano Silver przez 10 s – pomiar w odległości 52 cm od miejsca rozpylania / the second Nano Silver spraying for 10 s – measurement in the distance of 52 cm from the place of spraying
14:21	3. rozpylanie preparatu Nano Silver przez 10 s – pomiar w odległości 52 cm od miejsca rozpylania / the third Nano Silver spraying for 10 s – measurement in the distance of 52 cm from the place of spraying
Od / Since 14:51	włączenie wentylacji i odciąganie powietrza z komory ze strumieniem objętości ok. 2000 m <sup>3</sup> /godz. / switching on ventilation and pulling away air from the chamber with flow rate ca. 2000 m <sup>3</sup> /h

## WYNIKI

Wyniki badania stężeń i rozkładu wymiarowego cząstek emitowanych podczas rozpylania preparatu Nano Silver przedstawiono na rycinach 2–5. Z danych uzyskanych podczas badań wynika, że przy temperaturze powietrza w komorze wynoszącej 23–25°C i wilgotności względnej powietrza wynoszącej 14–15% podczas rozpylania preparatu Nano Silver:

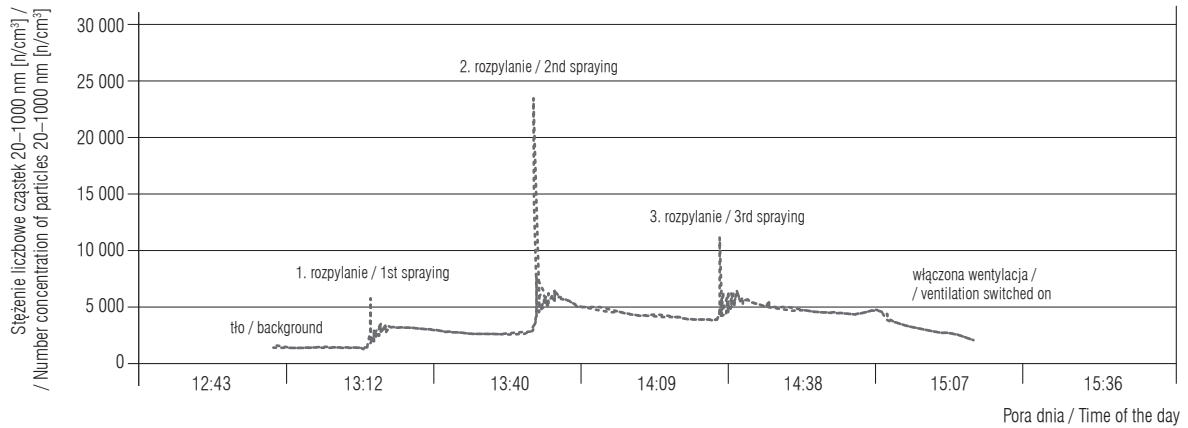
- stężenie liczbowe cząstek wielkości 20–1000 nm (pomiar P-Trak) wzrosło z ok. 2000 cząstek/cm<sup>3</sup> („tło”) do maksymalnie (ryc. 2):
  - 6000 cząstek/cm<sup>3</sup> podczas 1. rozpylania Nano Silver,
  - 24 000 cząstek/cm<sup>3</sup> podczas 2. rozpylania,
  - 11 000 cząstek/cm<sup>3</sup> podczas 3. rozpylania;
- stężenie powierzchniowe cząstek wielkości 10–1000 nm (pomiar Aero-Trak) wzrosło z ok. 7 μm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> („tło”) do maksymalnie (ryc. 3):
  - 16,2 μm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> podczas 1. rozpylania,
  - 28,9 μm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> podczas 2. rozpylania,
  - 27 μm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> podczas 3. rozpylania;
- stężenie liczbowe dla mierzonych frakcji cząstek (pomiar Grimm) o wielkości (ryc. 4):
  - 0,4–0,5 μm wzrosło z ok. 7000 cząstek/dm<sup>3</sup> („tło”) do maksymalnie: 27 000 cząstek/dm<sup>3</sup> podczas 1. rozpylania, do 48 000 cząstek/dm<sup>3</sup> podczas 2. rozpylania i do 41 000 cząstek/dm<sup>3</sup> podczas 3. rozpylania;
  - 0,5–1 μm wzrosło z ok. 3000 cząstek/dm<sup>3</sup> („tło”) do maksymalnie: 31 000 cząstek/dm<sup>3</sup> pod-

czas 1. rozpylania, do 50 000 cząstek/dm<sup>3</sup> podczas 2. rozpylania i do 37 000 cząstek/dm<sup>3</sup> podczas 3. rozpylania;

- 1–3 μm wzrosło z ok. 11 cząstek/dm<sup>3</sup> („tło”) do maksymalnie: 9 300 cząstek/dm<sup>3</sup> podczas 1. rozpylania, do 12 800 cząstek/dm<sup>3</sup> podczas 2. rozpylania i do 8 500 cząstek/dm<sup>3</sup> podczas 3. rozpylania;
- 3–10 μm wzrosło podczas rozpylania preparatu z ok. 8 cząstek/dm<sup>3</sup> („tło”) do maksymalnie: 360 cząstek/dm<sup>3</sup> podczas 1. rozpylania, do 580 cząstek/dm<sup>3</sup> podczas 2. rozpylania i do 250 cząstek/dm<sup>3</sup> podczas 3. rozpylania.

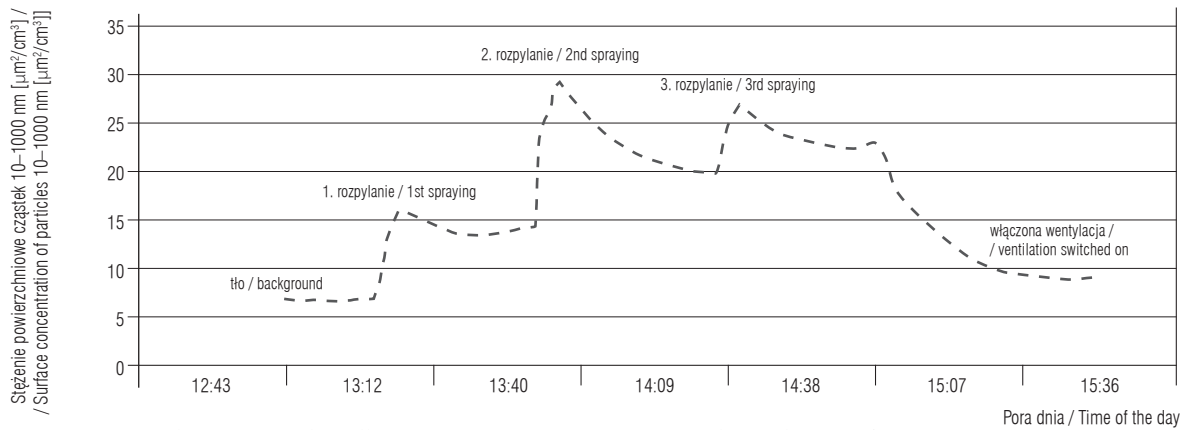
Niższe wartości stężeń liczbowych (P-Trak, Grimm) i stężeń powierzchniowych (Aero-Trak) na początku („tło”) i na końcu cyklu pomiarowego wynikają z tego, że „tło” określano bezpośrednio po wyłączeniu wentylacji miejscowej w komorze, natomiast pod koniec cyklu pomiarowego włączano wentylację miejscową i odciągano powietrze z komory ze strumieniem objętości ok. 2000 m<sup>3</sup>/godz. (ryc. 2–4).

Z analizy danych uzyskanych z zastosowaniem systemu analizy wymiarowej cząstek SMPS wynika, że rozpylanie preparatu ma wpływ na wzrost stężeń cząstek o nanowymiarach, tzn. do 100 nm (ryc. 5). Dla wszystkich przypadków rozpylenia preparatu Nano Silver stwierdzono wzrost stężenia dla poszczególnych frakcji wymiarowych cząstek z zakresu 20–154 nm w odniesieniu do pomiarów dla tych frakcji uzyskanych przed rozpyleniem preparatu Nano Silver (dla „tła”).



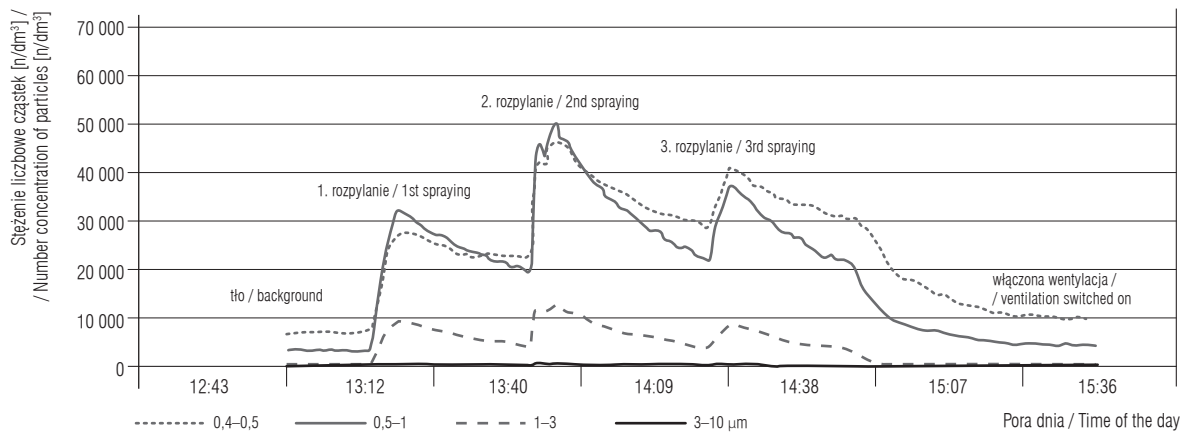
**Ryc. 2.** Stężenie liczbowe cząstek wielkości 20–1000 nm w powietrzu przed rozpyleniem (tło), w trakcie rozpylania i po rozpyleniu preparatu Nano Silver (pomiar P-Trak)

**Fig. 2.** Number concentration of particles from 20 nm to 1000 nm in the air before (background), during and after Nano Silver spraying (measurements with P-Trak)



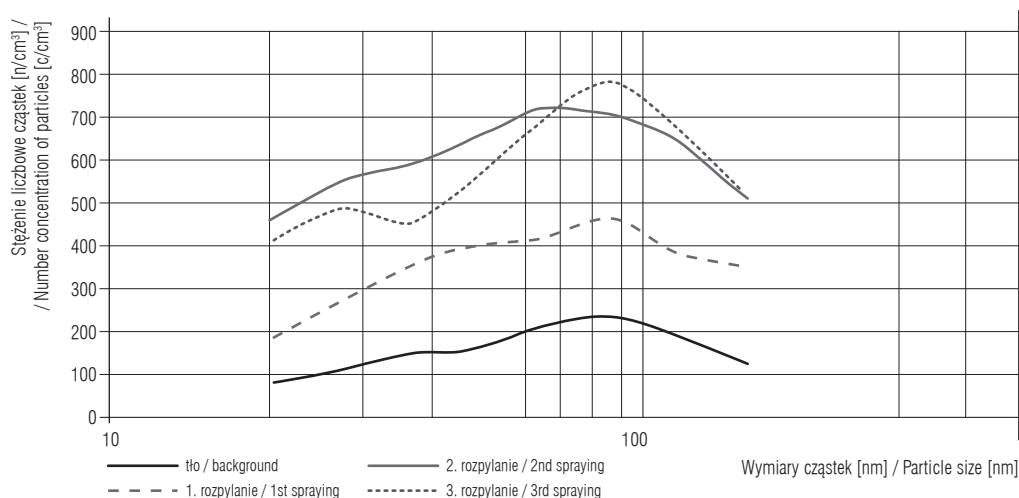
**Ryc. 3.** Stężenie powierzchniowe cząstek wielkości 10–1000 nm w powietrzu przed rozpyleniem (tło), w trakcie rozpylania i po rozpyleniu preparatu Nano Silver (pomiar AeroTrak)

**Fig. 3.** Surface concentration of particles from 10 nm to 1000 nm in the air before (background), during and after Nano Silver spraying (measurements with Aero-Trak)



**Ryc. 4.** Stężenie liczbowe cząstek z zakresu 0,4–0,5 µm, 0,5–1 µm, 1–3 µm i 3–10 µm w powietrzu przed rozpyleniem (tło), w trakcie rozpylania i po rozpyleniu preparatu Nano Silver (pomiar Grimm)

**Fig. 4.** Number concentration of particles within ranges of 0.4–0.5 µm, 0.5–1 µm, 1–3 µm and 3–10 µm in the air before (background), during and after Nano Silver spraying (measurements with Grimm)



Ryc. 5. Rozkład wymiarowy cząstek wielkości 20–154 nm w powietrzu przed rozpyleniem (tło), w trakcie rozpylania i po rozpyleniu preparatu Nano Silver (pomiaru SMPS)  
 Fig. 5. Size distribution of particles from 20 nm to 154 nm in the air before (background) and during Nano Silver spraying (measurements with SMPS)

## OMÓWIENIE

Uzyskane dane potwierdzają konieczność kompleksowego podejścia do pomiarów prowadzonych w celu oceny narażenia na nanoobiekty, które mogą być emitowane do środowiska pracy podczas wytwarzania i stosowania ENM. Nanoobiekty mogą być obecne w powietrzu jako cząstki pojedyncze lub w postaci agregatów lub aglomeratów, dlatego w celu oceny narażenia badaniami powinny być objęte nie tylko cząstki z nanoskali (1–100 nm), ale również cząstki większe (do 10  $\mu\text{m}$ ). W badaniach powinny być więc stosowane przyrządy pomiarowe umożliwiające jednoczesny pomiar parametrów charakteryzujących cząstki dla ww. wymiarów.

Możliwość istotnych zmienności stężeń w czasie zmiany roboczej wskazuje na potrzebę wykonywania – w celu oceny narażenia – pomiaru parametrów charakteryzujących z zastosowaniem przyrządów o krótkim czasie odpowiedzi. Stosowanie takich przyrządów z reguły nie umożliwi jednak odnoszenia stężeń do średnicy aerodynamicznej cząstek – najbardziej reprezentatywnej dla procesu ich osadzania się w układzie oddechowym człowieka. Gdy znana jest gęstość i wymiary mierzonych cząstek obliczenie stężeń masowych ze stężeń liczbowych nie nastręcza większych trudności. Często jednak nie jest znana gęstość mierzonych cząstek, które zwykle występują w postaci mieszaniny z cząstkami „tła”.

Analizując zasady określone dla przypadku F w 3-stopniowej strategii oceny ryzyka zawodowego,

można stwierdzić, że obecnie – z uwagi na brak ogólnie przyjętej wartości referencyjnej dla nanocząstek srebra – kryterium, do którego można się odnieść, jest znaczny wzrost stężeń ponad „tło” aerozolu (18). Określenie parametrów cząstek „tła” jest jednak jednym z istotniejszych problemów podczas prowadzenia pomiarów pod kątem potencjalnego narażenia na nanoobiekty pochodzące z ENM.

Trudnym, dotychczas nierozwiązanym zagadaniem jest również możliwość odróżnienia cząstek „tła” od cząstek pochodzących z ENM. Chociaż obecnie prowadzone są badania w tym kierunku, dotyczą one niewielu rodzajów nanoobjektów, np. palladu, platyny lub niklu (19,20). Pojawia się również pytanie, co jest „tłem” w odniesieniu do całego dnia pracy – parametry charakteryzujące cząstki na danym stanowisku pracy przed rozpoczęciem procesu z ENM w danym dniu roboczym, czy parametry uwzględniające wpływ na „tło” cząstek pochodzących z powietrza atmosferycznego, czy też tzw. tło dalekie – far background, tzn. parametry charakteryzujące cząstki obecne w powietrzu w pomieszczeniu hali produkcyjnej w znacznej odległości od miejsca prowadzenia procesu (8,18).

W przypadku badań przedstawionych w niniejszym artykule jako „tło” przyjęto parametry charakteryzujące cząstki na stanowisku pracy przed rozpoczęciem rozpylania preparatu. W tabeli 4. zestawiono porównanie wzrostu stężeń cząstek podczas rozpylania preparatu w odniesieniu do „tła” określonego przed rozpylaniem. W tabeli porównano również wartości stężeń określonych podczas rozpylania preparatu z wartościami stężeń



wyznaczonych bezpośrednio przed 2. i 3. rozpylaniem preparatu. Porównanie to miało na celu określenie wzrostu stężenia w wyniku podejmowania kolejnych prac podczas zmiany roboczej w odniesieniu do stężeń przed tymi procesami (2). Należy jednak podkreślić, że z zastosowaniem obecnie dostępnej aparatury nie jest możliwe określenie, w jakim stopniu na wzrost tych stężeń wpłynęły procesy rozpylania preparatu, a w jakim możliwość wzrostu stężenia cząstek „tła” napływających wraz z powietrzem do komory w chwili wykonywania pomiarów.

Z analizy danych przedstawionych w tabeli 4. wynika, że w odniesieniu do przyjętego „tła” lub do stężeń określonych bezpośrednio przed 2. i 3. rozpylaniem preparatu, maksymalne stężenia cząstek uzyskane podczas 3-krotnego rozpylania preparatu wzrosły co najmniej o kilkaset procent. Obecnie trwa dyskusja na temat kryteriów, jakie należy przyjmować podczas podejmowania decyzji, co oznacza znaczny wzrost ponad poziom „tła” (8), przy czym co najmniej kilkusetprocentowy wzrost stężeń zawsze będzie przyjmowany jako istotny.

Chociaż celem badań nie było wykonywanie pomiarów objętych zakresem przypadku G w 3-etapowej ocenie ryzyka zawodowego (18), to (jeżeli jest to możliwe)

powinny być one przeprowadzane w celu potwierdzenia lub wykluczenia obecności nanoobjektów w powietrzu na stanowiskach pracy. Przy wykonywaniu takich pomiarów należy jednak zachować szczególną ostrożność z wyciąganych wniosków. Dotyczy to zarówno sposobu pobierania próbek, jak i ich analizowania z zastosowaniem mikroskopów elektronowych (TEM lub SEM) z detektorem EDS.

Obecnie nie ma znormalizowanych metod pobierania próbek, a skuteczność wychwytywania cząstek z powietrza z zastosowaniem obecnie dostępnej aparatury może być różna, czasami może sięgać np. 20%. W takich przypadkach niepotwierdzenie obecności nanoobjektów w badanych próbkach nie musi oznaczać braku ich obecności w otaczającym powietrzu. Należy również podkreślić, że nawet wtedy, gdy w badanych próbkach zostaną zidentyfikowane nanoobjekty, pojawia się pytanie, jaka ich liczba może być wdychana przez człowieka obsługującego procesy związane z wytwarzaniem lub stosowaniem ENM. Z tego powodu obecnie – niezależnie od przyjętej strategii badania parametrów charakteryzujących nanoaerozole – można oceniać jedynie potencjalne narażenia na nanoobjekty występujące w środowisku pracy.

**Tabela 4.** Porównanie stężeń cząstek emitowanych podczas rozpylania preparatu ze stężeniem cząstek „tła” oraz stężeniami cząstek między rozpylaniem preparatu mierzonymi z użyciem różnych przyrządów

**Table 4.** Comparison of concentrations of particles emitted during preparation spraying with concentrations of “background” particles and concentrations of particles between individual preparation spraying, measured with different devices

Parametry Parameters	Wzrost stężenia cząstek podczas rozpylania preparatu Nano Silver Increase in the concentration of particles during Nano Silver spraying (%)					
	P-Trak	Aero-Trak		Grimm		
	cząstki particles 20–1000 nm	cząstki particles 10–1000 nm	cząstki particles 0,4–0,5 µm	cząstki particles 0,5–1 µm	cząstki particles 1–3 µm	cząstki particles 3–10 µm
W odniesieniu do „tła” / With reference to the “background”:						
1. rozpylenie / 1st spraying	300	231	386	1 033	84 545	4 500
2. rozpylenie / 2nd spraying	1 200	413	686	1 667	116 364	7 250
3. rozpylenie / 3rd spraying	550	386	586	1 233	77 273	3 125
W odniesieniu do stężenia określonego bezpośrednio przed: / With reference to concentration determined directly before:						
2. rozpyleniem / 2nd spraying	680	206	217	226	305	699
3. rozpyleniem / 3rd spraying	274	135	142	129	217	250

## WNIOSKI

W wyniku analizy przeprowadzonych badań stwierdzono, że nawet podczas krótkotrwałego rozpylenia preparatu Nano Silver (przez 10 s) w powietrzu mogą być obecne cząstki wielkości 10 nm–10 µm w odległości 52 cm od miejsca rozpylenia preparatu. Cząstki mogą zawierać zarówno nanocząstki srebra, jak i cząstki pozostałych składników chemicznych preparatu. Wzrost stężeń dla cząstek o większych wymiarach może wynikać z tego, że podczas rozpylenia mogą być emitowane większe krople, które mogą zawierać nanocząstki srebra. Z kropli – w czasie uzależnionym od parametrów powietrza (temperatury i wilgotności względnej powietrza) – mogą uwalniać się do powietrza nanocząstki srebra.

Z przedstawionych danych wynika również, że przy jednakowym czasie rozpylenia (10 s) i jednakowej odległości punktu pomiarowego od miejsca rozpylenia preparatu (52 cm) wzrost stężeń może być różny. Może to wynikać z różnych przyczyn, w tym np. ze sposobu rozpylenia preparatu. Ponieważ jednak w każdym przypadku rozpylenia preparatu Nano Silver stwierdzono wzrost emisji cząstek i możliwość ich utrzymywania się w powietrzu przez dłuższy czas (co potwierdzają przede wszystkim wyniki uzyskane dla stężenia powierzchniowego Aero-Trak i stężeń liczbowych Grimm 1.108), podczas prac związanych z rozpyleniem preparatu powinna być stosowana wentylacja mechaniczna. Jak bowiem wynika z danych przedstawionych w artykule, zapewnia ona efektywne usuwanie cząstek z komory. Jeśli nie jest to możliwe, należy stosować odpowiednie środki ochrony indywidualnej, szczególnie środki ochrony dróg oddechowych, zabezpieczające przed wdychaniem nanocząstek srebra i substancji chemicznych zawartych w preparacie Nano Silver.

## PIŚMIENNICTWO

1. Hanai S., Kobayashi N., Ema M., Ogura I., Gamo M., Nakanishi J.: Risk assessment of manufactured nanomaterials – titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). NEDO project “Research and development of nanoparticle characterization methods” (P06041) 2009 [cytowany 15 października 2012]. Adres: [http://goodnanoguide.org/tiki-download\\_wiki\\_attachment.php?attId=32](http://goodnanoguide.org/tiki-download_wiki_attachment.php?attId=32)
2. Brouwer D., van Duuren-Stuurman B., Berges M., Jankowska E., Bard D., Mark D.: From workplace air measurement results toward estimates of exposure? Development of a strategy to assess exposure to manufactured nano-objects. *J. Nanopart. Res.* 2009;11(8):1867–1881. DOI 10.1007/s11051-009-9772-1
3. Abbott L.C., Maynard A.D.: Exposure assessment approaches for engineered nanomaterials. *Risk Anal.* 2010;30(11):1634–1644
4. Cena L.G., Peters T.M.: Characterization and control of airborne particles emitted during production of epoxy/carbon nanotube nanocomposites. *J. Occup. Environ. Hyg.* 2011;8(2):86–92
5. Huang G., Park J.H., Cena L.G., Shelton B.L., Peters T.M.: Evaluation of airborne particle emissions from commercial products containing carbon nanotubes. *J. Nanopart. Res.* 2012;14:1231:1–13. DOI 10.1007/s11051-012-1231-8
6. Curwin B., Bertke S.: Exposure characterization of metal oxide nanoparticles in the workplace. *J. Occup. Environ. Hyg.* 2011;8:580–587. DOI 10.1080/15459624.2011.613348
7. Schneider T., Brouwer D., Koponen I., Jensen K., Fransman W., van Duuren-Stuurman B. i wsp.: Conceptual model for assessment of inhalation exposure to manufactured nanoparticles. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 2011;21(5):450–463
8. Brouwer D., Berges M., Virji M.A., Fransman W., Bello D., Hodson L. i wsp.: Harmonization of measurement strategies for exposure to manufactured nano-objects; Report of a Workshop. *Ann. Occup. Hyg.* 2012;56(1):1–9. DOI 10.1093/annhyg/mer099
9. Kuhlbusch A.J., Asbach C., Fissan H., Göhler D., Stintz M.: Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review. Part. *Fibre Toxicol.* 2011;8(22):1–18
10. Leppänen M., Lyyrinen J., Järvelä M., Auvinen A., Jokiniemi J., Pimenoff J. i wsp.: Exposure to CeO<sub>2</sub> nanoparticles during flame spray process. *Nanotoxicology* 2012;6(6): 643–651. DOI 10.3109/17435390.2011.600838
11. Methner M., Hodson L., Dames A., Geraci C.: Nanoparticle emission assessment technique (NEAT) for the identification and measurement of potential inhalation exposure to engineered nanomaterials – Part B: Results from 12 Field Studies. *J. Occup. Environ. Hyg.* 2010;7(3):127–132
12. Oberdörster G., Gelein R.W.K., Cox C.: Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain. *Inhal. Toxicol.* 2004;16:437–445
13. Bihari P., Holzer M., Praetner M., Fent J., Lerchenberger M., Reichel C.A. i wsp.: Single-walled carbon nanotubes activate platelets and accelerate thrombus formation in the microcirculation. *Toxicology* 2010;269(2–3):148–154
14. Kreyling W.G., Semmler-Behnke M., Seitz J., Szymczak W., Wenk A., Mayer P. i wsp.: Size dependence of the translocation of inhaled iridium and carbon nanoparticle aggregates from the lung of rats to the blood and secondary target organs. *Inhal. Toxicol.* 2009;21(Supl. 1):55–60

15. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): Draft current intelligence bulletin: Occupational exposure to carbon nanotubes and nanofibers. Docket Number: NIOSH 161-A. Department of Health and Human Services, Center for Disease Control and Prevention, DHHS, NIOSH, Cincinnati, OH (USA) 2010
16. National Institute for Occupational Safety and Health DHHS (NIOSH): Current intelligence bulletin 63: Occupational exposure to titanium dioxide. Publication no. 2011-160. Department of Health and Human Services, Center for Disease Control and Prevention, Cincinnati, OH (USA) 2011
17. Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (text with EEA relevance) (2011/696/EU). DzU UE L 275/38 z dnia 20 października 2011 r.
18. Tiered approach to an exposure measurement and assessment of nanoscale aerosols released from engineered nanomaterials in workplace operations (2011) [cytowany 15 października 2012]. Adres: <https://www.vci.de/Downloads/Tiered-Approach.pdf>
19. Neubauer N., Weis F., Binder A., Seipenbusch M., Kasper G.: A highly sensitive technique for detecting catalytically active nanoparticles against a background of general workplace aerosols. *J. Phys. Conf. Ser.* 2011;304(1): 1-9. DOI 10.1088/1742-6596/304/1/012011
20. Neubauer N., Seipenbusch M., Kasper G.: (Quasi) Real-time detection of catalytically active nanoparticles in presence of a background aerosol. European Aerosol Conference 2012. 2-7 września 2012, Granada, Spain [cytowany 15 października 2012]. Adres: <http://www.eac2012.com/EAC2012Book/files/98.pdf>